

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)



⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenl gungsschrift**
⑩ **DE 198 41 302 A 1**

⑤ Int. Cl.7:
B 01 J 19/08
C 25 B 15/08
C 25 B 3/02
C 07 C 47/575

⑳ Aktenzeichen: 198 41 302.5
㉔ Anmeldetag: 10. 9. 1998
㉕ Offenlegungstag: 23. 3. 2000

DE 198 41 302 A 1

㉑ **Anmelder:**

Institut für Mikrotechnik Mainz GmbH, 55129 Mainz,
DE

㉒ **Erfinder:**

Löwe, Holger, Dr., 55276 Oppenheim, DE; Küpper,
Michael, Dr., 65344 Eltville, DE; Ziogas,
Athanasios, Dr., 55122 Mainz, DE

⑤⑥ **Entgegenhaltungen:**

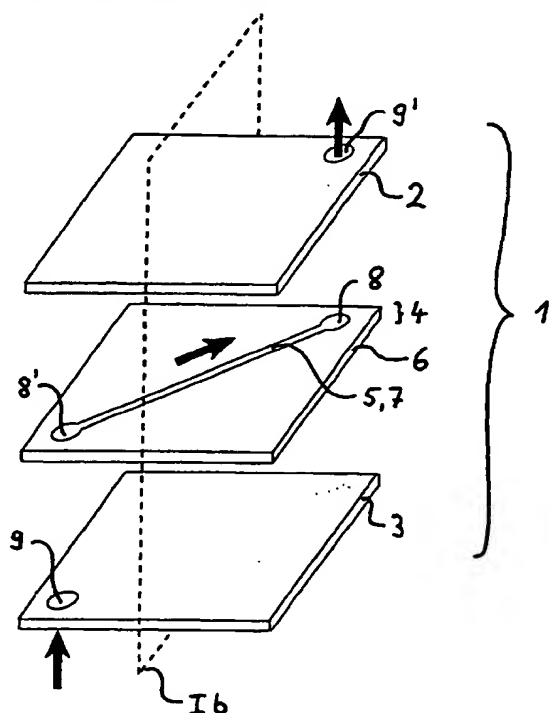
DE-AS 20 22 696

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ **Reaktor sowie Verfahren zur Durchführung elektrochemischer Umsetzungen**

⑤⑦ Es sind Reaktoren zur Durchführung elektrochemischer Umsetzungen mit einer Elektrode (2) und einer Gegenelektrode (3) bekannt, wobei die Elektroden durch einen Kapillarspalt (4) voneinander getrennt sind. Solche Reaktoren weisen im Kapillarspalt keine homogene Fließgeschwindigkeitsverteilung auf, was eine Absenkung der Selektivität und lokale Temperaturerhöhungen zur Folge haben kann. Die Aufgabe, bei einem solchen Reaktor (1) eine präzisere Einstellung der Reaktionsparameter und damit eine Optimierung der Selektivität zu ermöglichen, wird dadurch gelöst, daß der Kapillarspalt (4) mindestens einen Kanal (5) als Reaktionsraum aufweist. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der Volumenstrom des Eduktstroms derart bemessen, daß die Strömung des Eduktstroms über die Länge des Kanals (5) laminar ist. Der Eduktstrom wird vorteilhaft in mehrere Teilströme aufgespalten. Vorteilhaft kann der Einsatz von Leitsalzen eingespart werden. Eine hierfür besonders geeignete Umsetzung ist die Oxidation von 4-Methoxymethylbenzol zu 4-Methoxybenzaldehyd in Methanol.



DE 198 41 302 A 1

Die Erfindung betrifft einen Reaktor und ein Verfahren zur Durchführung elektrochemischer Umsetzungen gemäß des Oberbegriffs des Anspruchs 1 bzw. des Anspruchs 23.

5 Kapillarspalt-Zellen, bei denen der Elektrolyt parallel zur Oberfläche der eng beabstandeten Elektroden strömt, sind für den Einsatz bei organischen Synthesen in Lösungen mit kleiner elektrolytischer Leitfähigkeit bekannt. F. Beck und H. Guthke beschreiben in Chemie-Ingenieur-Technik, Heft 17, 1969, 41. Jahrgang, Seiten 943-950, eine Kapillarspalt-Zelle für die Acrylnitril-Elektrolyse. Zwischen den beiden kreisförmigen Elektroden befinden sich parallel zueinander angeordnete, kreisförmige Platten, die bipolar in Serie geschaltet sind. Durch radial angeordnete Streifen aus Polyester-
10 folie beträgt der Plattenabstand 125 μm . Die Reaktionsmischung durchströmt die horizontalen Kapillarspalten, rieselt an der Außenseite des Elektrodenstapels herab und wird einem Kühler zugeleitet.

In der DE-OS-25 55 958 wird eine Kapillarspaltzelle vorgestellt, bei der laminare Flußbedingungen zur Unterbindung der Rückdiffusion von Elektrolyseprodukten an die Gegenelektrode benutzt werden. Durch diese laminaren Strömungsbedingungen in Verbindung mit einer Anpassung von Volumenfluß und Stromfluß unter der Beschränkung auf mittlere
15 Umsätze wird eine hohe Selektivität auch ohne die Verwendung eines Diaphragmas erreicht. Als Elektrolysezelle wird eine zylindrische Kapillarspaltzelle nach Beck verwendet. Um die kontrollierte Diffusion bei gasentwickelnden elektrolytischen Reaktionen nicht zu stören, wird eine Rillen aufweisende Gegenelektrode vorgeschlagen, wobei der Grund der Rillen eine Isolierschicht aufweist.

Mit der aus zylindrischen Platten aufgebauten Kapillarspaltzelle nach Beck wird nur in Ebenen senkrecht zur Elektrodenoberfläche aufgrund der geringen Höhe des Kapillarspalts (in der Regel $< 1 \text{ mm}$) eine Laminarität der Strömung erreicht. Dies kann zur Vermeidung einer Rückdiffusion von Elektrolyseprodukten von der Elektrode zur Gegenelektrode ausreichend sein. In Ebenen parallel zur Elektrodenoberfläche wird jedoch aufgrund fehlenden seitlichen Führungen keine laminare Strömung und damit keine homogene Fließgeschwindigkeitsverteilung erreicht. Bei der Strömung des Edukts vom Mittelpunkt der kreisförmigen Platten radial nach außen vergrößert sich das dem Eduktstrom zur Verfügung stehende Volumen, was eine Abnahme der Fließgeschwindigkeit und ein Auftreten von Querströmungen zur Folge hat.
25 In Bereichen mit deutlich langsamerer Fließgeschwindigkeit, sogenannten Totwasserbereichen, steigt die Verweilzeit von Edukten und Produkten gegenüber schneller fließenden Bereichen an, was zu einer Abnahme der Selektivität der Reaktion zur Folge haben kann. Aufgrund dieser inhomogenen Fließgeschwindigkeitsverteilung ist eine Optimierung im Hinblick auf die Selektivität und die Ausbeute einer Reaktion nur begrenzt möglich. Des weiteren kann in Bereichen mit verlangsamter Fließgeschwindigkeit aufgrund des verminderten Wärmeabtransports lokal eine Temperaturerhöhung erfolgen, die eine weitere Absenkung der Selektivität zur Folge haben kann.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, einen Reaktor der eingangs erwähnten Art aufzuzeigen, der eine präzisere Einstellung der Reaktionsparameter und damit eine Optimierung der Selektivität bei hoher Ausbeute ermöglicht. Weiterhin ist es Aufgabe der Erfindung ein Verfahren der eingangs erwähnten Art zur Verfügung zu stellen, das die zuvor
35 erwähnten Vorteile aufweist.

Die Aufgabe wird mit einem Reaktor nach Anspruch 1 gelöst, bei dem der Kapillarspalt, der die Elektroden voneinander trennt, mindestens einen Kanal als Reaktionsraum aufweist.

Der Kanal als seitliche Führung des Eduktstroms ermöglicht laminare Strömungsverhältnisse auch in Ebenen parallel zur Elektrodenoberfläche, während die alleinige obere und untere Begrenzung durch den Kapillarspalt nur in Ebenen
40 senkrecht zur Elektrodenoberfläche laminare Strömungsverhältnisse begünstigt. Diese über den gesamten Kanalquerschnitt laminaren Strömungsverhältnisse haben eine homogene Fließgeschwindigkeitsverteilung in Kanal zur Folge. Durch Wahl des Volumenstroms bei gegebener Kanalstruktur ist eine genaue und reproduzierbare Einstellung der Verweildauer der Edukte und Produkte möglich. Damit ermöglicht gerade der als Reaktionsraum dienende Kanal dieses Reaktors eine Optimierbarkeit der Reaktionsparameter im Hinblick auf höhere Selektivität und Ausbeute der betreffenden
45 Reaktion.

Um ein Überlappen der Diffusionsgrenzschichten der Elektrode und der Gegenelektrode zu ermöglichen und damit den Spannungsabfall im Elektrolyten zu minimieren, weist der Kapillarspalt des Reaktors vorteilhaft eine Höhe von 1 μm bis 1 mm, bevorzugt von 10 μm bis 200 μm auf. Daher eignet sich dieser Reaktor besonders zur Durchführung von Umsetzungen in Systemen kleiner elektrolytischer Leitfähigkeit, beispielsweise in der elektroorganischen Synthese.

Der Kapillarspalt kann auch mehrere Kanäle aufweisen. Um auch über die einzelnen Kanäle eine homogene Fließgeschwindigkeitsverteilung zu erreichen, weisen die Kanäle vorteilhaft gleiche Abmessungen auf. Neben geradlinig verlaufenden Kanälen eignen sich auch bogen- oder mäanderförmig verlaufende Kanäle, wodurch im Vergleich zur Kanal-
50 länge eine kompakte Bauform des Reaktors erzielt werden kann.

Zur seitlichen Führung des Eduktstroms bzw. der Eduktströme eignen sich vorteilhaft Kanäle mit Breiten von 10 μm bis 10 mm, bevorzugt von 10 μm bis 1 mm. Ebenfalls bevorzugt wird über die Länge des Kanals der Kanalquerschnitt beibehalten, so daß über die gesamte Kanallänge die gleiche Fließgeschwindigkeitsverteilung vorliegt.

Zur Einstellung laminarer Strömungsbedingungen weist der Kanal bzw. weisen die Kanäle vorteilhaft ein Verhältnis der Breite b zur Länge l kleiner als 1 : 5, bevorzugt kleiner als 1 : 50 auf.

Nach einer Ausführungsform ist in dem Kapillarspalt zwischen den Elektroden eine Isolierschicht angeordnet, die vorteilhaft an beide Elektrodenoberflächen grenzt. Die Isolierschicht weist zur Bildung des Kanals oder der Kanäle eine Ausnehmung bzw. mehrere Ausnehmungen auf. Jede Ausnehmung steht in Verbindung mit der Elektrode und der Gegenelektrode sowie Strukturen zur Eduktzuführung und Produktabführung.

Gemäß der bevorzugten Ausführungsform ist die Isolierschicht eine Isolierfolie, deren Dicke der des Kapillarspalts entspricht. Die Folie weist einen Schlitz oder mehrere Schlitze zur Bildung des Kanals bzw. der Kanäle auf.

65 Vorteilhaft weist mindestens eine Elektrode Strukturen in Form von Ausnehmungen auf, die eine Zu- und Abführung des Elektrolyten zu bzw. von dem Kanal dient. Diese Strukturen sind vorteilhaft derart bemessen, daß eine unter den Kanälen gleiche Fließgeschwindigkeitsverteilung erreicht werden kann.

Mindestens eine Elektrode weist im Bereich des Kanals oder der Kanäle des Kapillarspalts eine plane Oberfläche auf.

Zur Erzielung einer auf der Elektrode und der Gegenelektrode verschiedenen Stromdichte kann es jedoch auch von Vorteil sein, daß mindestens eine Elektrode jeweils im Bereich des Kanals oder der Kanäle des Kapillarspals eine Nut aufweist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform ist der Reaktionsraum des erfindungsgemäßen Reaktors als ungeteilte Elektrolysezelle ausgebildet.

Gemäß einer anderen Ausführungsform weist jedoch der Kapillarspalt zwischen den Elektroden ein Diaphragma auf. Zwischen dem Diaphragma und mindestens einer Elektrode befindet sich mindestens ein Kanal. Vorteilhaft weist jeder der beiden Räume zwischen dem Diaphragma und den beiden Elektroden mindestens einen als Reaktionsraum dienenden Kanal auf.

Vorteilhaft bildet das Diaphragma die Isolierschicht. Darüber hinaus ist es von Vorteil, wenn das Diaphragma zur Bildung des Kanals oder der Kanäle ein- oder beidseitig Nuten aufweist. Das Diaphragma wird hierzu vorteilhaft von einem einstückigen Mikrostrukturkörper aus einem ionenleitenden Polymer gebildet.

Um die Umsetzungstemperatur gezielt einstellen zu können, ist vorteilhaft mindestens ein Temperierelement, beispielsweise ein Wärmetauscher oder ein Peltierelement, mit mindestens einer Elektrode thermisch verbunden. Aufgrund der mit der elektrischen Leitfähigkeit verbundenen thermischen Leitfähigkeit sowie des Kontakts mit dem Elektrolyt ist eine Temperierung über die Elektrode von Vorteil. Aufgrund der kleinen Breite weisen die Kanäle ein hohes Oberflächen-Volumenverhältnis auf, was eine schnelle Wärmeübertragung ohne ein Auftreten von Bereichen mit stark unterschiedlicher Temperatur ermöglicht.

Besonders vorteilhaft ist mindestens eine Elektrode selbst als Temperierelement ausgebildet.

Der erfindungsgemäße Reaktor eignet sich besonders zur parallelen Durchführung elektrochemischer Umsetzungen. Hierzu weist ein Kapillarspalt mehrere Nuten auf oder/und mehrere plattenförmige Elektroden sind im wesentlichen parallel zueinander angeordnet und von durch jeweils mindestens einen Kanal aufweisenden Kapillarspalt voneinander getrennt. In diesen Stapel von Elektroden sind vorteilhaft Temperierelemente integriert, beispielsweise derart, daß abwechselnd zwischen aufeinanderfolgenden Elektroden jeweils ein Kapillarspalt und jeweils ein Temperierelement angeordnet ist.

Nach einer Ausführungsform ist den beiden Seiten einer plattenförmigen Elektrode jeweils eine Gegenelektrode gegenüberliegend angeordnet.

Bevorzugt ist zwischen zwei Elektroden die keinen Kapillarspalt bilden ein Temperierelement angeordnet oder mindestens eine Elektrode als Temperierelement ausgebildet.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Durchführung einer elektrochemischen Umsetzung in einem Reaktor wird der Eduktstrom durch mindestens einen im Kapillarspalt vorhandenen, als Reaktionsraum dienenden Kanal geleitet, wobei der Volumenstrom des Eduktstroms derart bemessen wird, daß die Strömung des Eduktstroms über die Länge des Kanals laminar ist. Der verwendete Reaktor weist mindestens eine Elektrode und eine Gegenelektrode auf, die durch einen Kapillarspalt voneinander getrennt sind. Vorteilhaft sind die Abmessungen und die Ausbildung des Kanals sowie der Volumenstrom des Eduktstroms derart bemessen, daß die Strömung des Eduktstroms auch in einem großen Wertebereich des Volumenstroms über die Länge des Kanals laminar ist.

Nach einer Ausführungsform wird der Eduktstrom in mehrere Teilströme aufgespalten. Die Teilströme werden durch jeweils einen im Kapillarspalt vorhandenen, als Reaktionsraum dienenden Kanal geleitet. Der Volumenstrom des Eduktstroms wird derart bemessen, daß jeweils die Strömung der Teilströme laminar ist. Vorteilhaft werden die Abmessungen und Ausbildungen der Kanäle derart gewählt, daß die Volumenströme der Teilströme die gleiche Größe aufweisen. Dies kann durch gleiche Kanallängen bei gleichem Kanalquerschnitt erreicht werden.

Vorteilhaft werden nach diesem Verfahren elektrochemische Umsetzungen ohne Leitsalz durchgeführt, was insbesondere durch enge Kapillarspalte ermöglicht wird. Daher kann der Einsatz zum Teil teurer Leitsalze sowie deren aufwendige Abtrennung eingespart werden.

Gemäß dieses Verfahrens wird vorteilhaft mindestens ein erfindungsgemäßer Reaktor verwendet. Bei der Verwendung mehrerer Reaktoren werden diese bevorzugt fluidisch parallel geschaltet, so daß damit eine beliebige Erhöhung des Stoffumsatzes erreicht werden kann. Von entscheidendem Vorteil hierbei ist die Möglichkeit, die in einem einzelnen Reaktor optimierten Reaktionsparameter beibehalten zu können. Eine aufwendige und mit einem erheblichen Risiko verbundene Überführung des Verfahrens vom Labormaßstab in eine großtechnische Fertigung entfällt. Andererseits gestattet es schon ein einzelner Reaktor, elektrochemische Umsetzungen in kleinen Mengen, beispielsweise im Einsatz in der Wirkstoffforschung, durchzuführen.

Eine nach diesem Verfahren bevorzugte elektrochemische Umsetzung ist die Oxidation von in 4-Stellung substituiertem Methylbenzol zu Benzaldehyd oder Benzaldehydacetal unter Beibehaltung des Substituenten in 4-Stellung. Diese Benzaldehyde bzw. Benzaldehydacetale, die nach bekannten Verfahren ineinander umzuwandeln sind, stellen Vorprodukte für Wirkstoffe, Riech- und Aromastoffe dar. Eine besonders bevorzugte Umsetzung ist hierbei die Oxidation von 4-Methoxymethylbenzol zu 4-Methoxybenzaldehyd in Gegenwart von Methanol als Lösungsmittel und Kaliumfluorid als Leitsalz mit einer Konzentration von 0 bis 0,1 mol/l.

Der erfindungsgemäße Reaktor sowie das Verfahren eignen sich zur Durchführung von elektrochemischen Umsetzungen, insbesondere organischer Verbindungen, wobei aufgrund der in dem als Reaktionsraum dienenden Kanal vorherrschenden laminaren Strömungsverhältnissen eine enge Verweilzeitverteilung erreicht wird und damit die Reaktionsbedingungen sehr präzise optimierbar sind. Damit kann eine Steigerung der Selektivität und der Ausbeute elektrochemischer Umsetzungen erzielt werden.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von in Figuren schematisch dargestellten Ausführungsbeispielen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1a Elektrode und Gegenelektrode sowie eine einen Schlitz aufweisende Isolierfolie in perspektivischer Darstellung,

Fig. 1b den Reaktor nach Fig. 1a im Querschnitt von der Seite,

Fig. 2a Elektrode und Gegenelektrode sowie eine mehrere Schlitz aufweisende Isolierfolie in perspektivischer Dar-

stellung,

Fig. 2b den Reaktor nach Fig. 2a im Querschnitt von der Seite, geschnitten im Bereich der Kanäle,

Fig. 2c den Reaktor nach Fig. 2a im Querschnitt von der Seite, geschnitten im Bereich der Fluidzuführung,

Fig. 3 einen Reaktor mit Nuten aufweisender Elektrode im Querschnitt von der Seite,

5 Fig. 4 einen Reaktor mit mehreren, parallel zueinander angeordneten Elektroden im Querschnitt von der Seite,

Fig. 5 einen Reaktor mit zwischen zwei Isolierfolien angeordnetem Diaphragma im Querschnitt von der Seite,

Fig. 6 einen Reaktor mit Isolierfolie, Diaphragma und einer Nuten aufweisenden Elektrode im Querschnitt von der Seite,

Fig. 7 einen Reaktor mit Diaphragma und zwei, Nuten aufweisenden Elektroden im Querschnitt von der Seite,

10 Fig. 8 einen Reaktor mit beidseitig Nuten aufweisendem Diaphragma im Querschnitt von der Seite.

Der in Fig. 1a und 1b schematisch dargestellte Reaktor 1 weist eine Elektrode 2 und eine Gegenelektrode 3 auf, die jeweils als Platte mit planer Oberfläche ausgebildet und parallel zueinander, nur von einem Kapillarspalt 4 getrennt, angeordnet sind. In Fig. 1a sind die Komponenten des Reaktors getrennt voneinander perspektivisch dargestellt. In dem Kapillarspalt 4 ist eine Isolierfolie 6 angeordnet, die gleichzeitig als Abstandshalter der beiden Elektroden 2, 3 dient. Die Folie weist zwei Bohrungen 8, 8' auf, die durch einen zu beiden Seiten der Folie 6 hin offenen Schlitz 7 miteinander verbunden sind. Der Schlitz 7 wird durch die beiden Elektroden 2, 3 abgedeckt und bildet damit einen Kanal 5 aus. Die Fluidzuführung wird über eine Bohrung 9 in der Elektrode 3 und die Fluidabführung über eine Bohrung 9' in der Elektrode 2 ermöglicht, wobei die Bohrungen 9, 9' jeweils mit den Bohrungen 8' bzw. 8 der Isolierfolie 6 in Verbindung stehen.

20 Ein durch den Kanal 5 geleiteter Eduktstrom bildet sich dadurch laminar aus, daß dieser eine Begrenzung nicht nur in der Höhe h durch die beiden Elektroden 2, 3, sondern auch in der Breite b über die Seitenwände des Schlitzes 7 der Isolierfolie 6 erfährt. Der Reaktionsraum weist durch die Kanalstruktur keine Bereiche auf, in denen Querströmungen oder Totwasserbereiche auftreten. Die Verweildauer eines durch den Kanal geleiteten Edukts kann damit genau eingestellt werden.

25 Der in den Fig. 2a bis 2c schematisch dargestellte Reaktor 21 weist zwischen dem Elektrodenpaar 22, 23 einen Kapillarspalt 24 auf in dem drei Kanäle 25, 25', 25'' als Reaktionsräume angeordnet sind. Die Kanäle sind als Schlitz 27, 27', 27'' in eine zwischen den Elektroden 22, 23 befindlichen Isolierfolie 26 eingebracht. Die Kanäle 25, 25', 25'' stehen seitlich untereinander fluidisch nicht in Verbindung. Für die Fluidzuführung und -abführung sind in der unteren Elektrode 23 nutenartige Strukturen 30 bzw. 31 sowie mit diesen in Verbindung stehende Bohrungen 29 bzw. 29' vorgesehen. Der Reaktor ist in Fig. 2c im Bereich der Bohrung 29' und der Struktur 31 im Querschnitt von der Seite dargestellt. Die Struktur 31 dient als Sammler der aus den Kanälen 25, 25', 25'' fließenden Teilströme und führt diese der Bohrung 29' zu.

Diese Ausführungsform ermöglicht es, zwischen zwei Elektroden eine Vielzahl von kanalartigen Reaktionsräumen vorzusehen. Der zur Verfügung stehende Reaktionsraum ist damit nur geringfügig kleiner als bei bekannten Reaktoren, deren Kapillarspalt komplett als Reaktionsraum dient. Jedoch ermöglichen erst die Kanäle laminare Strömungsbedingungen und damit eine bessere Optimierbarkeit der Reaktionsparameter.

35 Der Reaktor 21' nach Fig. 3 weist im Gegensatz zu den Reaktoren nach den vorhergehenden Figuren eine Gegenelektrode 23 auf, die mit Nuten 35, 35', 35'' versehen ist. Elektrode 22 und Gegenelektrode 23 sind auch hier durch eine Schlitz 27, 27', 27'' aufweisende Isolierfolie 26 voneinander getrennt. Die hierdurch gebildeten Kanäle 25, 25', 25'' werden nach unten durch die Nuten 35, 35', 35'' begrenzt. Damit weist jeder als Reaktionsraum dienende Kanal 25, 25', 25'' eine von der Oberfläche der Elektrode 22 größere Oberfläche der Gegenelektrode auf. Die hiermit erreichbare unterschiedliche Stromdichte auf der Elektrode 22 und der Gegenelektrode 23 kann gezielt beispielsweise zur Vermeidung von Nebenreaktionen an der Elektrode eingesetzt werden.

Des weiteren weist der Reaktor 21' ein auf der Elektrode 22 angeordnetes und mit ihr thermisch verbundenes Temperaturelement 36 auf. Durch die Bohrungen 37 kann ein Heiz- oder Kühlmedium geleitet werden.

45 Eine kompakte Bauform des Reaktors kann besonders dadurch erzielt werden, daß mehrere plattenförmige Elektroden, jeweils von einem mindestens einen Kanal aufweisenden Kapillarspalt voneinander getrennt, parallel zueinander angeordnet werden. Ein Ausführungsbeispiel hierzu ist in Fig. 4 schematisch dargestellt. Zwischen vier Elektroden 42, 43, 42', 43' befinden sich drei Kapillarspalte 44, 44', 44'', die jeweils Kanäle 45, 45', 45''; 46, 46', 46'' bzw. 47, 47', 47'' aufweisen. Als Elektroden 43, 42' dienen dünne Platten, deren beide Seiten als Elektrodenoberfläche dienen. Die mittlere Elektrode 43 und die untere Elektrode 43' sind als Gegenelektroden zu den beiden Elektroden 42, 42' bzw. zu der Elektrode 42' geschaltet. Es ist jedoch auch möglich, die mittleren Elektroden 43, 42' bipolar zu schalten, wobei nur die beiden äußeren Elektroden 42, 43' als Elektrode bzw. Gegenelektrode bestromt werden.

Während in den vorhergehenden Figuren Ausführungsbeispiele mit ungeteilten Reaktionsräumen dargestellt sind, beziehen sich die nachfolgenden Figuren auf Ausführungsbeispiele mit durch ein Diaphragma geteilten Reaktionsräumen.

55 Der Reaktor 51 nach Fig. 5 weist zwischen den Elektroden 52, 53 einen Kapillarspalt 54 auf, in dem zur Trennung der Reaktionsräume eine ionenleitende Folie als Diaphragma 59 angeordnet ist. Zwischen dem Diaphragma 59 und jeweils einer Elektrode 52 bzw. 53 befindet sich eine geschlitzte Folie 57 bzw. 58. Damit liegen beidseitig des Diaphragmas 59 Kanäle 55, 55' sowie 56, 56' als Reaktionsräume vor, wobei jeweils zwei Kanäle 55, 56 und 55', 56' gegenüberliegend, nur vom Diaphragma 59 getrennt, angeordnet sind.

60 Gemäß des Reaktors 61 nach Fig. 6 werden die Kanäle 66, 66' zwischen dem Diaphragma 69 und der unteren Elektrode 63 durch Nuten in der Elektrodenoberfläche gebildet. Die Kanäle 65, 65' zwischen dem Diaphragma 69 und der oberen Elektrode 62 werden durch Schlitz in der Isolierfolie 67 gebildet. In dem Kapillarspalt 64 zwischen den beiden Elektroden 62, 63 ist die Isolierfolie 67 sowie das Diaphragma 69 angeordnet.

65 Ein Reaktor 71, der in dem Kapillarspalt 74 zwischen den beiden Elektroden 72, 73 nur ein Diaphragma 79 aufweist, ist in Fig. 7 schematisch dargestellt. Zur Bildung von Kanälen 75, 75' und 76, 76' sind in den Oberflächen der Elektroden 72 bzw. 73 Nuten vorgesehen. In dem Bereich der Stege zwischen den Nuten dient das Diaphragma als Isolierschicht zwischen den Elektroden 72, 73.

Es ist jedoch auch möglich, in dem Kapillarspalt 84 zwischen den Elektroden 82, 83 einen einstückigen Körper 89 vor-

zusehen, der sowohl als Diaphragma als auch als Körper mit Nuten zur Bildung von Kanälen 85, 85', 86, 86' dient (Fig. 8). Damit wird ein sehr einfacher Aufbau des Reaktors 81 aus plattenartigen Elektroden 82, 83 mit einem beispielsweise im Spritzgußverfahren oder durch Prägen hergestellten, mikrostrukturierten Körper 89, beispielsweise aus einem ionenleitenden Polymer, ermöglicht. Dieser schichtartige, modulare Aufbau gestattet eine kostengünstige Fertigung und Wartung des Reaktors.

Verfahrensbeispiel

Elektrochemische Oxidation von 4-Methoxymethylbenzol zu 4-Methoxybenzaldehyd

In einem erfindungsgemäßen Reaktor mit einem Kapillarspalt der Höhe $h = 75 \mu\text{m}$ zwischen zwei ebenen, plattenartigen Elektroden, wobei die Kathode aus Edelstahl und die Anode aus Glaskohlenstoff bestand, befand sich eine geschlitzte Isolierfolie aus Polyimid der Dicke $75 \mu\text{m}$. Die parallel angeordneten, geradlinigen Schlitze wiesen eine Breite $b = 250 \mu\text{m}$ und eine Länge $l = 45 \text{ mm}$ auf. Die Fluidzuführung und -abführung erfolgte über Strukturen in den Elektroden. Die Wärmeabfuhr erfolgte über das Gehäuse des Reaktors.

Durch den Reaktor wurde eine 0,1 mol/l Lösung von 4-Methoxymethylbenzol in Methanol, die 0,1 mol/l Kaliumfluorid als Leitsalz enthielt, mit einem Volumenstrom von 0,1 ml/min je Kanal geleitet. Die angelegte Zellspannung zwischen den Elektroden betrug etwa 10 V und der elektrische Strom etwa 1,5 A. Die Gehalt der aus den Kanälen strömenden Lösung an dem Edukt und den Produkten (4-Methoxybenzaldehyd und 4-Methoxybenzaldehyddimethylacetal) wurde mittels HPLC untersucht. Die in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur aus den Meßwerten berechneten Werte für die Umsetzung bezogen auf das Edukt und Selektivität der Reaktion und Ausbeute bezogen auf die Produkte sind in der Tabelle 1 aufgeführt.

Der in Tab. 1 aufgeführte Vergleichswert wurde der DE-OS 28 48 397 entnommen und bezieht sich auf die gleiche Reaktion, jedoch durchgeführt in einem herkömmlichen Reaktor mit einem Kapillarspalt von $500 \mu\text{m}$ zwischen den aus Graphit bestehenden Elektroden. Der Eduktstrom enthielt eine 0,7 mol/l Lösung von 4-Methoxymethylbenzol in Methanol, die 0,1 mol/l Kaliumfluorid aufwies. Die Produktlösung wurde destillativ aufgearbeitet. Die Werte für die Umsetzung und die Selektivität wurden aus den angegebenen Werten berechnet.

Tabelle 1

Elektrochemische Umsetzung von 4-Methoxymethylbenzol

Nr.	Temperatur	Umsetzung	Selektivität	Ausbeute
1	20 °C	96,8 %	98,8 %	95,6 %
2	50-60°C	94,5 %	73,2 %	68,1 %
Vergleich	24-25°C	ca. 98 %	ca. 59 %	57,7 %

Aus dem Vergleich der Werte zu Position 1 mit denen des Vergleichsversuchs ist offensichtlich, daß mit dem erfindungsgemäßen Verfahren unter Einsatz des erfindungsgemäßen Reaktors gegenüber bekannten Verfahren unter Verwendung herkömmlicher Reaktoren eine beträchtliche Steigerung der Selektivität von 59% auf fast 99% erreicht werden konnte.

Aus den Werten zu Position 2 ergibt sich der Einfluß einer starken Temperaturerhöhung auf die betreffende Umsetzung. Der dadurch verursachte Selektivitätsverlust kann auch bei herkömmlichen Reaktoren in Bereichen mit geringerer Strömungsgeschwindigkeit (Totwasserbereiche) auftreten, in denen es zu einer lokalen Temperaturerhöhung, sogenannte hot spots, kommen kann. Das erfindungsgemäße Verfahren sowie der beschriebene Reaktor sind besonders vorteilhaft auch für alle in der zuvor genannten DE-OS 28 48 397 erwähnten elektrochemischen Umsetzungen geeignet.

Bezugszeichenliste

- 1 Reaktor
- 2 Elektrode
- 3 Gegenelektrode
- 4 Kapillarspalt
- 5 Kanal
- 6 Isolierfolie
- 7 Schlitz
- 8, 8' Bohrung
- 9, 9' Bohrung
- 21, 21' Reaktor
- 22 Elektrode
- 23 Gegenelektrode
- 24 Kapillarspalt
- 25, 25', 25" Kanal
- 26 Isolierfolie

- 27, 27', 27" Schlitz
- 29, 29' Bohrung
- 30 Zuführungsverteiler
- 31 Abführungsverteiler
- 5 35, 35', 35" Nut
- 36 Temperierelement
- 37 Bohrung
- 41 Reaktor
- 42, 42' Elektrode
- 10 43, 43' Gegenelektrode
- 44, 44', 44" Kapillarspalt
- 45, 45', 45" Kanal
- 46, 46', 46" Kanal
- 47, 47', 47" Kanal
- 15 48, 48' elektrische Zuleitungen
- 51 Reaktor
- 52 Elektrode
- 53 Gegenelektrode
- 54 Kapillarspalt
- 20 55, 55' Kanal
- 56, 56' Kanal
- 57 Isolierfolie
- 58 Isolierfolie
- 59 Diaphragma
- 25 61 Reaktor
- 62 Elektrode
- 63 Elektrode
- 64 Kapillarspalt
- 65, 65' Kanal
- 30 66, 66' Kanal
- 67 Isolierfolie
- 69 Diaphragma
- 71 Reaktor
- 72 Elektrode
- 35 73 Gegenelektrode
- 74 Kapillarspalt
- 75, 75' Kanal
- 76, 76' Kanal
- 79 Diaphragma
- 40 81 Reaktor
- 82 Elektrode
- 83 Gegenelektrode
- 84 Kapillarspalt
- 85, 85' Nut
- 45 86, 86' Nut
- 89 mikrostrukturierter Körper

Patentansprüche

- 50 1. Reaktor zur Durchführung elektrochemischer Umsetzungen mit mindestens einer Elektrode und einer Gegenelektrode, wobei die Elektroden durch einen Kapillarspalt voneinander getrennt sind, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Kapillarspalt mindestens einen Kanal als Reaktionsraum aufweist.
- 2. Reaktor nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Kapillarspalt eine Höhe von 1 µm bis 1 mm aufweist.
- 55 3. Reaktor nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Kapillarspalt eine Höhe von 10 µm bis 200 µm aufweist.
- 4. Reaktor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Kapillarspalt mehrere Kanäle aufweist.
- 60 5. Reaktor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Kanal bzw. die Kanäle jeweils geradlinig oder mäandrierend verlaufen.
- 6. Reaktor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Kanal bzw. die Kanäle eine Breite b von 10 µm bis 10 mm aufweisen.
- 7. Reaktor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Kanal bzw. die Kanäle eine Breite b von 10 µm bis 1 mm aufweisen.
- 65 8. Reaktor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verhältnis der Breite b zur Länge l des Kanals bzw. der Kanäle kleiner als 1 : 5 beträgt.
- 9. Reaktor nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Verhältnis der Breite b zur Länge l kleiner als 1 : 50 beträgt.

10. Reaktor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Querschnitt des Kanals bzw. der Kanäle über die Kanallänge im wesentlichen gleich ist.
11. Reaktor nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Kapillarspalt zwischen den Elektroden eine Isolierschicht angeordnet ist, die zur Bildung des Kanals bzw. der Kanäle eine Ausnehmung bzw. mehrere Ausnehmungen aufweist. 5
12. Reaktor nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Isolierschicht eine Isolierfolie ist, die zur Bildung des Kanals bzw. der Kanäle einen Schlitz bzw. mehrere Schlitze aufweist.
13. Reaktor nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Elektrode Ausnehmungen zur Fluidzuführung und/oder Fluidabführung aufweist.
14. Reaktor nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Elektrode im Bereich des Kanals bzw. der Kanäle des Kapillarspals eine plane Oberfläche aufweist. 10
15. Reaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Elektrode jeweils im Bereich des Kanals bzw. der Kanäle des Kapillarspals eine Nut aufweist.
16. Reaktor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Kapillarspalt zwischen den Elektroden ein Diaphragma aufweist, wobei zwischen dem Diaphragma und mindestens einer Elektrode mindestens einen Kanal vorhanden ist. 15
17. Reaktor nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß das Diaphragma eine Isolierschicht bildet.
18. Reaktor nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Diaphragma zur Bildung des Kanals oder der Kanäle eine Nut bzw. Nuten aufweist.
19. Reaktor nach einem der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens ein Temperierelement mit mindestens einer Elektrode thermisch verbunden ist. 20
20. Reaktor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß mindestens eine Elektrode als Temperierelement ausgebildet ist.
21. Reaktor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch mehrere plattenförmige, im wesentlichen parallel zueinander angeordnete Elektroden. 25
22. Reaktor nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß den beiden Seiten einer plattenförmigen Elektrode jeweils eine Gegenelektrode gegenüberliegend angeordnet ist.
23. Verfahren zur Durchführung einer elektrochemischen Umsetzung mindestens eines in einem Eduktstrom enthaltenen Edukts in einem Reaktor mit mindestens einer Elektrode und einer Gegenelektrode, wobei die Elektroden durch einen Kapillarspalt voneinander getrennt sind, dadurch gekennzeichnet, daß der Eduktstrom durch mindestens einen im Kapillarspalt vorhandenen, als Reaktionsraum dienenden Kanal geleitet wird, wobei der Volumenstrom des Eduktstroms derart bemessen wird, daß die Strömung des Eduktstroms über die Länge des Kanals laminar ist. 30
24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß der Eduktstrom in mehrere Teilströme aufgespalten wird, wobei die Teilströme durch jeweils einen im Kapillarspalt vorhandenen, als Reaktionsraum dienenden Kanal geleitet werden, wobei der Volumenstrom des Eduktstroms derart bemessen wird, daß jeweils die Strömung der Teilströme laminar ist. 35
25. Verfahren nach Anspruch 23 oder 24, dadurch gekennzeichnet, daß der Eduktstrom kein Leitsalz aufweist.
26. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß ein Reaktor nach einem der Ansprüche 1 bis 22 verwendet wird, oder daß mehrere fluidisch parallel geschaltete Reaktoren nach einem der Ansprüche 1 bis 22 verwendet werden. 40
27. Verfahren nach einem der Ansprüche 23 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß das Edukt ein in 4-Stellung substituiertes Methylbenzol ist, das elektrochemisch zu in 4-Stellung substituiertem Benzaldehyd oder Benzaldehyd-acetal oxidiert wird.
28. Verfahren nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, daß das Edukt 4-Methoxymethylbenzol ist, das in Gegenwart von Methanol als Lösungsmittel und Kaliumfluorid mit einer Konzentration von 0 bis 0,1 mol/l zu 4-Methoxybenzaldehyd oxidiert wird. 45

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

50

55

60

65

- Leerseite -

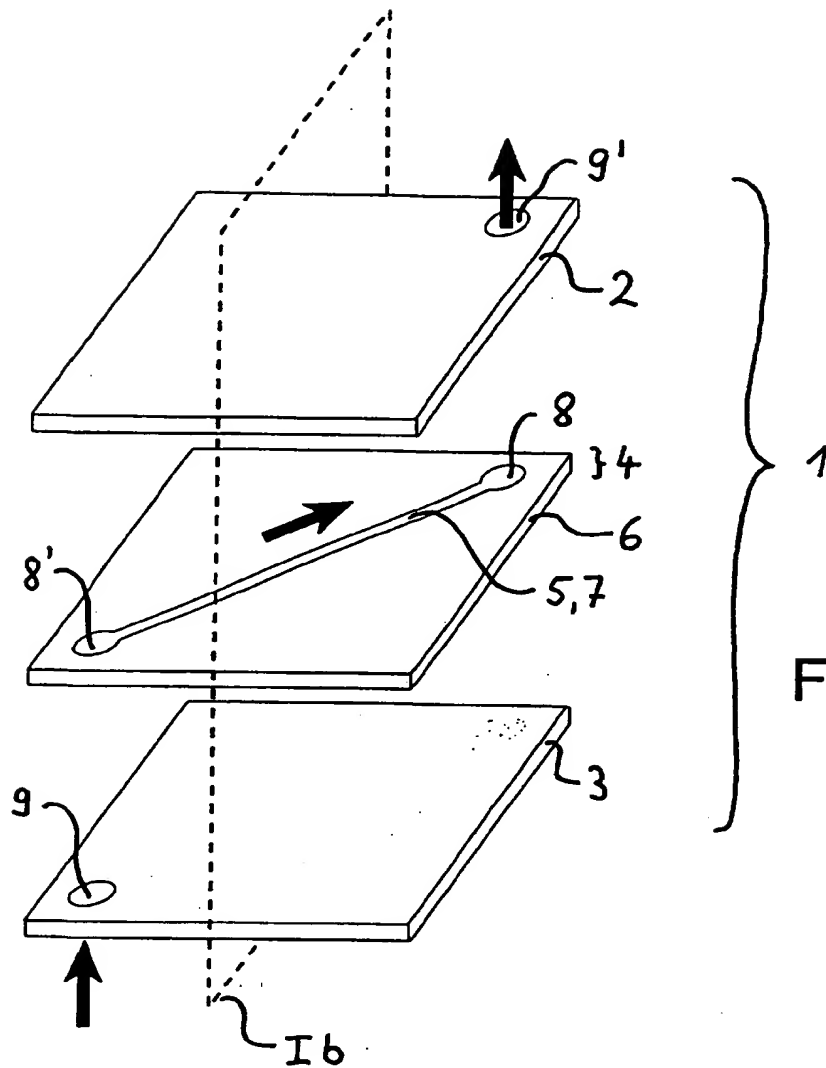


Fig. 1a

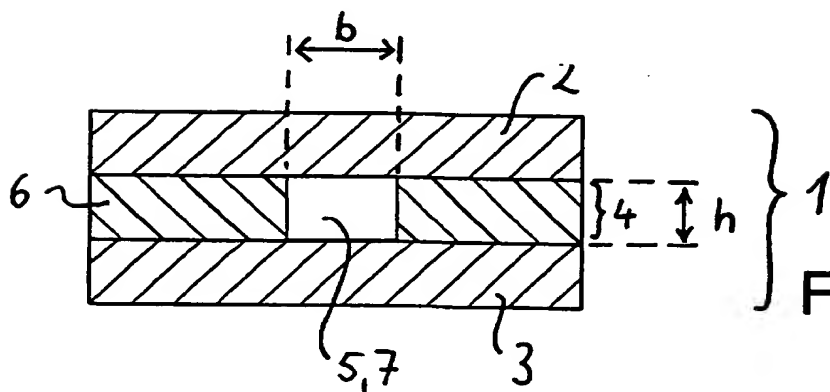


Fig. 1b

